

(19) JAPANESE PATENT OFFICE

(12) Laid-open Patent Gazette (A)

(11) Publication Number: 08-217556

(43) Date of Publication of Application: August 27, 1996

(51) Int. Cl.:

C04B        35/80  
             35/83  
             35/52  
             38/06

(21) Application Number: 07-49263

(22) Date of Filing: February 15, 1995

(71) Applicant :Unitika Co., Ltd.

(72) Inventor(s) :IWAYA; YOSHIKI  
                 SAWARA; TETSUYA  
                 ITO; AKIRA

(74) Agent :Patent Attorney,  
             OHSHIMA; MICHIO

(54) [Title of the Invention] LIGHTWEIGHT CARBON MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57) [Abstract]

[Purpose] It is an object of the invention to provide a lightweight carbon material having a low bulk density but a high mechanical strength, an excellent heat insulating property, and durability.

[Constitution] In the material of the invention, carbon fibers with an average fiber length of 0.1- 20 mm are bonded in a dispersed state with a carbonized or graphitized material of a thermosetting resin, and the material has a bulk density of  $0.2 \text{ g/cm}^3$  or lower, and a compressive strength of  $20 \text{ kg/cm}^2$  or higher.

[Claims]

[Claim1] A lightweight carbon material in which carbon fibers with an average fiber length of 0.1- 20 mm are bonded in a dispersed state with a carbonized or graphitized material of a thermosetting resin, said material  
5 having a bulk density of 0.2 g/cm<sup>3</sup> or lower and a compressive strength of 20 kg/cm<sup>2</sup> or higher.

[Claim2] A producing method of a lightweight carbon material comprising the following steps of:

- (1) a step of forming a sheet A by dispersing and mixing in water 100 parts  
10 by weight of carbon fibers with an average fiber length of 0.1- 20 mm and 20- 99 parts by weight of thermosetting resin powder which is can be carbonized or graphitized,
- (2) a step of forming a sheet B by dispersing and mixing in water 100 parts by weight of carbon fibers with an average fiber length of 0.1- 20 mm and  
15 100- 500 parts by weight of thermosetting resin powder which can be carbonized or graphitized,
- (3) a step of heat-press forming a laminate of said sheet A and said sheet B at 80- 250 °C so that the laminate is not completely cured, said laminate in which said sheet A and said sheet B is alternately disposed and both the  
20 uppermost surface and the lowermost surface of the laminate are the sheet A, and thereafter cooling the laminate under the state of being pressed so as to densify the laminate,
- (4) a step of reheating the densified sheet to 120- 250 °C to expand the sheet and completely set the resin, and
- (5) a step of carbonizing or graphitizing the thermally expanded sheet.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a porous lightweight carbon material with an excellent heat insulation property, heat resistance,  
30 durability, and mechanical strength, and its producing method.

[0002]

[Prior Arts] In recent years, techniques to utilize materials in high temperatures has been making a progress, and high-temperature furnaces for 1500 °C or higher have been utilized for producing not only conventional sintered ceramics and sintered metals but single crystalline silicon and other semiconductor materials. In particular, as more highly integrated circuits have become more highly integrated, high purity has been required for single crystalline silicon and the like which is used for a substrate of such integrated circuits. For this reason, the development of a material containing no metal atoms such as ceramics and carbon materials which contain little impurities has been desired as the material usable for the furnace walls and heat insulating materials in a furnace for producing such semiconductor materials and the like. As a material which meets such a requirement, a graphite material with a bulk density of 1 g/cm<sup>3</sup> or higher has already been made available for the furnace walls, and a lightweight carbon material with a bulk density of 0.3 g/cm<sup>3</sup> or lower has recently become available for the purpose of heat insulation.

[0003] As an example of such a lightweight carbon material, there is disclosed a method in which a thermosetting resin, pitch and the like is impregnated in a web, felt, mat, or cloth composed of carbon fibers, then the resulting matter is heated and cured, and thereafter sintered in a vacuum or inert gas atmosphere (see, for example, Japanese Patent Publication No. 50-35930, etc.). However, lightweight carbon materials obtained by such methods are susceptible to deterioration of evenness and thereby heat insulating properties since unevenness of the resin impregnation is likely to be caused in a step of impregnating resin. Moreover, an accuracy of the dimension of the product is rendered low since the product is likely to be warped in a sintering step, which follows the resin impregnation.

[0004] Another known method is that relatively inexpensive carbon fibers, milled or chopped fibers are impregnated or mixed with a thermosetting

resin and the like such as phenolic resin, then filled into a mold and sintered. According to this method, it is possible to produce a material with a wide range of bulk density, and to freely select the shape of the material. However, the aforementioned carbon fibers, and milled or chopped fibers are comparatively bulky, and therefore it is difficult to fill them into the mold. In addition, they are not satisfactory in light of the evenness.

[0005] In the Japanese Unexamined Patent Publication No. 03-141170, there is disclosed a method for producing a carbon fiber felt with an appropriate hardness by blending carbon fibers and thermally-fusible fibers which can be turned into carbon fibers, mechanically bonding them, and then sintering them. However, this method has very much complicated manufacturing steps, and moreover the resulting material does not have sufficient mechanical strengths.

[0006] In the Japanese Unexamined Patent Publication No. 03-69573, there is disclosed a producing method of a carbonaceous thermal insulation material characterized in that a mixture of carbon fibers and foamable resin is foamed and shaped, and thereafter sintered. However, according to this method, the dimension of the material greatly changes in sintering, and the resulting material does not retain sufficient evenness and mechanical strengths.

[0007]

[Problems to be solved] Accordingly, it is an object of the present invention to provide a lightweight carbon material having large mechanical strengths even with a small bulk density, which is excellent in heat insulating property and durability, and to provide a method for producing thereof. It is another object of the present invention to provide a method for producing a lightweight porous carbon material without complicated steps such as a step of resin-foaming and using a foaming agent, but by a simple operation of thermal expansion forming (lofting).

[0008]

[Means to solve the problems] The present inventors have found as a result of extensive studies that, when a sheet obtained by dispersing and mixing in water carbon fibers and thermosetting resin powder is formed into a dense sheet by heat-pressing while restricting the cure of the resin and thereafter the resulting sheet is reheated to a temperature higher than the melting temperature of the above-mentioned resin, the dense sheet is thermally expanded and made to be a porous material. The present invention have thus been accomplished.

[0009] The first aspect of the present invention is a lightweight carbon material in which carbon fibers with an average fiber length of 0.1- 20 mm are bonded in a dispersed state with a carbonized or graphitized material of a thermosetting resin, and the material has a bulk density of  $0.2 \text{ g/cm}^3$  or lower and a compressive strength of  $20 \text{ kg/cm}^2$  or higher.

[0010] The second aspect of the present invention is a method of producing a lightweight carbon material comprising the following steps.

(1) A step of forming a sheet A by dispersing and mixing in water 100 parts by weight of carbon fibers with an average fiber length of 0.1- 20 mm and 20- 99 parts by weight of thermosetting resin powder which can be carbonized or graphitized.

(2) A step of forming a sheet B by dispersing and mixing in water 100 parts by weight of carbon fibers with an average fiber length of 0.1- 20 mm and 100- 500 parts by weight of thermosetting resin powder which can be carbonized or graphitized.

(3) A step of heat-press forming a laminate of the sheet A and the sheet B at  $80- 250 \text{ }^\circ\text{C}$  so that the laminate is not completely cured, the laminate in which the sheet A and the sheet B is alternately disposed and both the uppermost surface and the lowermost surface of the laminate are the sheet A, and thereafter cooling the laminate under the state of being pressed so as to densify the laminate.

(4) A step of reheating the densified sheet to  $120- 250 \text{ }^\circ\text{C}$  to expand the sheet

and at the same time to completely set the resin.

(5) A step of carbonizing or graphitizing the thermally expanded sheet.

[0011] Now, the present invention is more specifically described hereinafter.

A lightweight carbon material of the present invention is a lightweight  
5 porous carbon material in which carbon fibers with an average fiber length of  
0.1- 20 mm are bonded in a dispersed state with a carbonized or graphitized  
material of a thermosetting resin, and have a bulk density of not more than  
0.2 g/cm<sup>3</sup> and a compressive strength of not less than 20 kg/cm<sup>2</sup>. If the bulk  
density is more than 0.2 g/cm<sup>3</sup>, the material has such disadvantages that the  
10 thermal conductivity becomes high and so forth. If the compressive  
strength is less than 20 kg/cm<sup>2</sup>, the mechanical strengths become insufficient.  
In both the above cases, the material is not suitable for a use as a lightweight  
carbon material which is intended to be used for a heat insulation purpose.

[0012] As the carbon fibers for constituting the lightweight carbon material  
15 of the present invention, carbon fibers consisting of at least one type of a  
pitch-based or PAN-based carbon fibers should be used. It is preferable that  
the average fiber length of the carbon fibers be in the range of 0.1- 20 mm,  
and more preferably in the range of 1- 10 mm. If the average fiber length is  
shorter than 0.1 mm, it is undesirable since the thermal expansion becomes  
20 insufficient and the strength also decreases. If the average fiber length is  
longer than 20 mm, it is undesirable since the thermal expansion becomes  
insufficient. As for the average fiber diameter, it is preferable to be in the  
range of 2- 100  $\mu$ m, and more preferable to be in the range of 5- 50  $\mu$ m. If  
the average fiber diameter is less than 2  $\mu$ m, the thermal expansion is likely  
25 to be deteriorated, while if the average fiber diameter is more than 100  $\mu$ m,  
the sufficient evenness of fibers and resin cannot be obtained.

[0013] The carbonized or graphitized material of thermosetting resin  
constituting the lightweight carbon material of the present invention are, for  
example, the carbonized or graphitized material of phenolic resin, furan  
30 resin, furfural resin, modified phenolic resin, COPNA resin, and the like.

The carbonized material or graphitized material of phenolic resin includes a carbonized material or graphitized material of a thermosetting phenolic resin obtained by the reaction of phenols and aldehydes, a nitrogen-containing thermosetting phenolic resin obtained by the reaction of phenols and aldehydes and nitrogen-containing compounds, and the like. Of these carbonized or graphitized materials of thermosetting resin, the carbonized or graphitized material of phenolic resin is particularly preferable. In order to prevent a deterioration of mechanical strengths of the porous carbon material and to adjust the bulk density, a carbonization yield of the thermosetting resin is approximately between 40 to 75 wt.%, more preferably between 50 to 75 wt.%, and the carbonization yield of the above-mentioned phenolic resin is normally approximately between 55 to 75 wt.%.

[0014] The carbon fibers in the present invention are bonded in a dispersed state with the carbonized or graphitized material of the thermosetting resin, and the ratio can be selected in consideration of a strength and the like of the lightweight carbon material. However, it is preferable that two kinds of sheets each having a different content ratio be alternately disposed, and for example, it is preferable that one sheet contains 8 to 74 parts by weight of the carbonized or graphitized material of thermosetting resin with regard to 100 parts by weight of carbon fibers, while the other sheet contains 75 to 375 parts by weight of the carbonized or graphitized material of thermosetting resin with regard to 100 parts by weight of carbon fibers.

[0015] In addition, the lightweight carbon material of the present invention can contain a carbonized or graphitized material of fibers or paper pulp. The examples for such materials include the carbonized or graphitized materials of polyacrylonitrile fibers, phenolic resin fibers, pitch-based fibers, rayon pulp, regenerated cellulose fibers such as rayon fibers and polynosic fibers, cellulose-based organic fibers such as cellulose acetate, and the like. These carbonized or graphitized materials of fibers or pulp usually have a carbonization yield of 50 % or lower, and are used within the range of 10 to

50 parts by weight with regard to 100 parts by weight of the above-mentioned carbon fibers.

[0016] The lightweight carbon material of the present invention can be obtained according to the following example. Firstly, 100 parts by weight of the carbon fibers with an average fiber length of 0.1- 20 mm and 20- 99 parts by weight of thermosetting resin powder which can be carbonized or graphitized are dispersed and mixed in water. Thereby, the carbon fibers and the thermosetting resin powder are sufficiently mixed and dispersed, and a composite state in which the carbon fibers are evenly dispersed in the thermosetting resin powder is obtained.

[0017] The pitch-based and PAN-based carbon fibers are usable as the carbon fibers in the above step either in combination or alone. The thermosetting resin is the one before carbonized or graphitized as explained above. In many cases these are used in a powdered state or an aqueous dispersed solution, and it is preferable that the grain diameter of the powder be 0.4 mm or smaller, and more preferably be in the range of 0.04- 0.4 mm. At least one kind of these can be used.

[0018] A slurry is prepared by sufficiently mixing the carbon fibers and the thermosetting resin powder in water, and thereafter a sheet is formed. In forming the sheet, it is preferable that a solid content and liquid content be separated so that the solid content in the water is made into a sheet-like shape in a similar manner to a preparation of paper. A sheet prepared according to this manner is hereinafter referred to as a 'sheet A'. The sheet A contains 50 wt.% or higher of carbon fibers, and it mainly serves as a thermal expansion layer in heat-forming.

[0019] Thereafter, a sheet B is prepared according to the same manner as the sheet A except that 100 to 500 parts by weight of thermosetting resin powder which can be carbonized or graphitized is used with respect to 100 parts by weight of the carbon fibers. The sheet B contains 50 wt.% or more of the thermosetting resin powder, and mainly functions as an adhesive layer



in heat-forming.

[0020] The resulting sheet A and B, both in a wet state, are dried, and then alternately disposed so as to form a laminate in which the upper most layer and the lowermost layer are composed of the sheet A. Then the laminate is  
5 heat-pressed without setting the thermosetting resin, and thereafter cold-pressed. The preferable temperature in heat-pressing differs depending on the types of thermosetting resins to be used, but it is normally in the range of 80- 250 °C, and more preferably in the range of 100- 150 °C. As for the pressure, it should be in the range of 3- 100 kg/cm<sup>2</sup>, and more preferably in  
10 the range of 3- 80 kg/cm<sup>2</sup>. The time for the heat-pressing can be selected from the range of 0.5- 10 minutes, and more preferably from the range of 1- 5 minutes. In addition to this, the cold-pressing should be carried out with the same pressure, at a temperature of 10- 50 °C, for 1- 5 minutes. Thereby, it is made possible to obtain a relatively dense laminated sheet with a  
15 thickness of approximately 5- 50 mm, and a bulk density of approximately 0.50- 0.70 g/cm<sup>3</sup>.

[0021] In the laminated sheet thus obtained, the thermosetting resin is not yet cured, and therefore by reheating it at a temperature higher than the melting temperature of the thermosetting resin, the carbon fibers, which are  
20 bent in the composite under a dense state, are extended by their elasticity as the thermosetting resin is melted. Thereby, the laminated sheet can be thermally expanded, and particularly the sheet A, in which the content of the carbon fibers is large, is thermally expanded greatly. On the other hand, the sheet B, in which the content of the thermosetting resin is large, is  
25 thermally expanded to a certain degree, and therefore a porosity as a whole is not deteriorated. Moreover, since it easily flows in heating, it also functions as an adhesive layer and a unity of the porous sheet can be maintained. In the present invention, utilizing such a thermal expansion and adhesiveness as above, a porous sheet with a high strength is obtained  
30 in accordance with the following steps.

- [0022] In the present invention, the aforementioned densified laminated sheet is placed between the press plates, and thermally expanded by being reheated to 120- 250 °C, and at the same time the thermosetting resin is completely cured, while the degree of the thermal expansion is controlled so that the thickness of the sheet does not exceed a predetermined thickness (so that a certain clearance is retained). The temperature and time of heating in this step can be arbitrarily selected depending on the types of the thermosetting resin to be used and the thickness of the laminated sheet, but in normal cases where the sheet is held at a temperature of 120- 250 °C for 20- 80 minutes, and more preferably at a temperature of 130- 230 °C for 20- 80 minutes, the thermal expansion is caused mainly in a portion of the sheet A, and a completely cured porous sheet can be obtained. The pressure to be applied in this step may be any pressure higher than the pressure of the thermal expansion, but it is normally selected within the range of 1- 10 kg/cm<sup>2</sup>. The means for applying the pressure higher than the pressure of thermal expansion may be a press machine which is set to apply a pressure so that the thickness does not become smaller than a predetermined thickness, or may be a spacer, mold, and the like to control the thickness so that it does not become thinner than a predetermined thickness.
- [0023] In the above-mentioned thermal expansion step, the method is not limited to the one described above. The completely cured porous sheet can be obtained consecutively with the use of a pair of endless belts which are set to apply such a pressure that the thickness does not become smaller than a predetermined thickness.
- [0024] The aforementioned completely cured porous sheet is carbonized or graphitized, and the lightweight carbon material of the present invention is thus obtained. In this step, it is preferable that the baking temperature be not less than 800 °C, and more preferably be in the range of 1000- 3000 °C. This baking is carried out in a vacuum or an inert gas, and nitrogen, helium, argon, and the like are usable as the inert gas.

[0025]

[Effects] According to the present invention, carbon fibers and a carbonized or graphitized material of a thermosetting resin are made to be in a dispersed state, and moreover, the thermosetting resin is densified by heat-pressing without being completely cured and thereafter reheated, and thereby the carbon fibers, which are bent in a composite under a dense state, are extended by their elasticity as the thermosetting resin is melted, resulting in an expansion of the whole composite and complete curing of the thermosetting resin, and as a result, it is made possible to obtain a porous lightweight carbon material. This lightweight carbon material, although being a porous material, has an even structure reinforced by the carbon fibers and has excellent mechanical strengths, and therefore is useful, for example, as a heat insulating material for high-temperature baking furnaces.

[0026]

[Embodiments] Now the preferred embodiments of the present invention are specifically explained in accordance with the examples hereinbelow.

Examples 1 to 3

As carbon fibers, pitch-based carbon fibers with an average fiber length of 3mm, (DONACARBO S-231, manufactured by Donak Co., Ltd., with a fiber diameter of  $13\ \mu\text{m}$ ) and as a thermosetting resin, phenolic resin (BELPEARL S-895, manufactured by Kanebo Co., Ltd.) were dispersed evenly in water, and a slurry was obtained. A sheet was formed from the slurry with a method of paper preparation, and then dried. A carbon fiber-reinforced phenolic resin sheet A with a weight per square meter of  $400\ \text{g/m}^2$  containing 60 wt.% of carbon fibers was thus obtained. Separately, using the aforementioned pitch-based carbon fibers and phenolic resin, a carbon fiber-reinforced phenolic resin sheet B with a weight per square meter of  $300\ \text{g/m}^2$  containing 30 wt.% of carbon fibers was obtained according to the same manner as above.

[0027] Subsequently, the aforementioned sheet A and sheet B were cut into a square shape (300 mm  $\times$  300 mm) and there were formed three types of laminates in which the sheet A and sheet B are alternately piled up in order that the uppermost surface and the lowermost surface are the sheet A, one type having 7 sheets piled up in total, another type having 11 sheets, and further another type having 15 sheets. Each of these laminates was sandwiched between two press plates made of aluminum with a size of 400 mm  $\times$  400 mm  $\times$  10 mm from the top and the bottom of the laminate, then heat-pressed under a pressure of 50 kg/cm<sup>2</sup> at a temperature of 140 °C for 2 minutes with the use of a hydraulic press machine (manufactured by Shindo Kinzoku Kogyosho Co., Ltd., the maximum press capability being 50 ton), and then cold-pressed under the same pressure at a temperature of 40 °C for 2 minutes. The dense and uncured sheets C, D, and E each with a bulk density of approximately 0.6 kg/cm<sup>3</sup> were thus obtained. Thereafter, all four sides of each uncured sheet are surrounded with 4 spacers made of aluminum each with a length of 300 mm and a width of 25 mm, and then sandwiched between the above-mentioned press plates. The spacers with a thickness of 14 mm, 22 mm, and 30 mm were used for the uncured sheets C, D, and E, respectively.

[0028] Thereafter, with the use of the above-mentioned heat-press machine, the uncured sheets were held under a pressure of 5 kg/cm<sup>2</sup>, at 140 °C for 30 minutes and then at 170 °C for 30 minutes, and thereby the sheets were heat-expanded and completely cured while the degree of thermal expansion being controlled. The porous sheets having a thickness of 4 mm, 22 mm, and 30 mm, respectively, and each with a bulk density of 0.15 g/cm<sup>3</sup> were thus obtained. Then, these porous sheets were baked at 2000 °C in an inert gas atmosphere for 6 hours, and the lightweight carbon materials I, J, and K free from a warp and distortion were thus obtained. The lightweight carbon materials I, J, and K thus produced had a bulk density of 0.15 kg/cm<sup>3</sup> and a thickness of 12 mm, 19 mm, and 26 mm, respectively. The compressive

strengths of the materials I, J, and K were 21, 22, and 22 kg/cm<sup>2</sup> respectively, measured with a bench hydraulic press (manufactured by Tester Sangyo Co. Ltd.)

[0029]

- 5 [Effects of the Invention] As apparent from the description thus far, the lightweight carbon material according to the present invention is reinforced by fibers, achieves large mechanical strengths even with a small bulk density by the effect the intertwinement of the fibers, can be easily produced, and is excellent in durability. Therefore, the lightweight carbon material of
- 10 the present invention is useful as a heat insulating material for high-temperature baking furnaces.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-217556

(43) 公開日 平成8年(1996)8月27日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B	35/80		C 0 4 B 35/80	K
	35/83		38/06	F
	35/52		35/52	E
	38/06		35/54	D

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-49263  
(22) 出願日 平成7年(1995)2月15日

(71) 出願人 000004503  
ユニチカ株式会社  
兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地  
(72) 発明者 岩屋 嘉昭  
京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内  
(72) 発明者 佐原 哲也  
京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内  
(72) 発明者 伊藤 圓  
京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内  
(74) 代理人 弁理士 大島 道男

(54) 【発明の名称】 軽量炭素材及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 嵩密度が小さくても機械的強度が大きく、断熱性、耐久性などに優れた軽量炭素材を提供する。

【構成】 平均繊維長0.1~20mmの炭素繊維が熱硬化性樹脂の炭化物又は黒鉛化物に分散状態で結合されていて、嵩密度が0.2g/cm<sup>3</sup>以下で、かつ圧縮強度が20kg/cm<sup>2</sup>以上である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均繊維長0.1～20mmの炭素繊維が熱硬化性樹脂の炭化物又は黒鉛化物に分散状態で結合されていて、嵩密度が0.2g/cm<sup>3</sup>以下で、かつ圧縮強度が20kg/cm<sup>2</sup>以上であることを特徴とする軽量炭素材。

## 【請求項2】 次の5つの工程、

(1) 平均繊維長0.1～20mmの炭素繊維100重量部と炭化又は黒鉛化可能な熱硬化性樹脂粉末20～99重量部とを水中で分散、混合してシートAを形成する工程

(2) 平均繊維長0.1～20mmの炭素繊維100重量部と炭化又は黒鉛化可能な熱硬化性樹脂粉末100～500重量部とを水中で分散、混合してシートBを形成する工程

(3) 上記シートAが最上面と最下面となるように、シートAとシートBとを交互に配置した積層体を80～250℃で樹脂を完全硬化させることなく加熱加圧成形した後、加圧下に冷却して緻密化させる工程

(4) 緻密化させたシートを120～250℃に再加熱して膨張させると同時に樹脂を完全硬化させる工程

(5) 熱膨張させたシートを炭化又は黒鉛化する工程とからなることを特徴とする軽量炭素材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は断熱性、耐熱性、耐久性及び機械的強度に優れた多孔性の軽量炭素材及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、高温領域での材料の利用技術の開発が進み、従来のセラミック焼結材、金属焼結材等に加え、シリコン単結晶やその他の半導体材料をつくるのに1500℃以上の高温炉の利用が拡大してきた。特に、近年、集積回路等がより高密度化の方向に移行するにつれて、その基材となるシリコン単結晶などもより高純度のものが要求されるようになり、これらの製造炉に用いられる炉壁や断熱材などでは、不純物の少ない炭素材やセラミック等のごとく金属原子を含まない材料の開発が要望されてきた。そして、その要求を満たす材料としては、1g/cm<sup>3</sup>以上の嵩密度の黒鉛質材が炉壁として実用化され、0.3g/cm<sup>3</sup>以下の嵩密度の軽量炭素材が主として断熱を目的とする用途に用いられるようになってきた。

【0003】 通常、これらの断熱を目的とする軽量炭素材としては、炭素繊維よりなるウェブやフェルト、マット、クロス等に熱硬化性樹脂やピッチ等を含浸させ、これを加熱硬化させたのち、真空下又は不活性ガス雰囲気下で焼成する方法が開示されている（特公昭50-35930号公報など参照）。しかしながら、これらの方法により得られた軽量炭素材は、含浸工程での樹脂の含

浸むらが生じやすく、均一性、ひいては断熱性が低下する。また、樹脂含浸の後の焼成のさいに、反りが生じやすく寸法精度が低下するという問題があった。

【0004】 他方、上記方法とは別に比較的安価な炭素繊維、ミルド又はチョップドファイバーを用いて、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂等で含浸または混合し、所定の金型に充填後、成形し、さらに焼成する方法が知られている。この方法は、広範囲の嵩密度のものが製作可能であり、形状の任意性もあるが、前記炭素繊維、ミルドないしチョップドファイバーは比較的嵩高いために金型に充填しづらいことに加えて、均一性の点で十分とはいえなかった。

【0005】 また、特開平3-141170号公報には、炭素繊維と炭素繊維化可能な熱融着性繊維とを混紡して機械的に接合した後、焼成することにより、適度な硬度を有する炭素繊維フェルトの製造法が開示されているが、工程が繁雑であることに加えて機械的強度の点で十分とはいえないものであった。

【0006】 さらに、特開平3-69573号公報には、炭素繊維と発泡性樹脂との混合物を発泡成形した後、焼成することを特徴とする炭素質断熱材の製造法が開示されているが、この方法では、焼成時の寸法変化が大きく、かつ得られた断熱材の機械的強度や均一性が不十分という問題点があった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、嵩密度が小さくても機械的強度が大きく、断熱性、耐久性などに優れた軽量炭素材及びその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、樹脂含浸や発泡形成剤などの使用といった複雑な工程を用いずに、熱膨張成形（ロフティング）という簡単な操作で、多孔質の軽量炭素材を製造する方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意検討の結果、炭素繊維と熱硬化性樹脂粉末とを水中で分散混合してなるシートを樹脂の硬化を抑制しつつ加熱加圧して緻密なシートに成形し、次いで前記樹脂の溶融温度以上に再加熱すると、緻密化シートが熱膨張して多孔質化することを見出し、本発明に到達した。

【0009】 すなわち本発明の第一は、平均繊維長0.1～20mmの炭素繊維が熱硬化性樹脂の炭化物又は黒鉛化物に分散状態で結合されていて、嵩密度が0.2g/cm<sup>3</sup>以下で、かつ圧縮強度が20kg/cm<sup>2</sup>以上であることを特徴とする軽量炭素材を要旨とするものである。

【0010】 また、本発明の第二は、次の5つの工程からなる軽量炭素材の製造方法を要旨とするものである。

(1) 平均繊維長0.1～20mmの炭素繊維100重量部と炭化又は黒鉛化可能な熱硬化性樹脂粉末20～9

9重量部とを水中で分散、混合してシートAを形成する工程

(2) 平均繊維長0.1~20mmの炭素繊維100重量部と炭化又は黒鉛化可能な熱硬化性樹脂粉末100~500重量部とを水中で分散、混合してシートBを形成する工程

(3) 上記シートAが最上面と最下面となるように、シートAとシートBとを交互に配置した積層体を80~250℃で樹脂を完全硬化させることなく加熱加圧成形した後、加圧下に冷却して緻密化させる工程

(4) 緻密化させたシートを120~250℃に再加熱して膨張させると同時に樹脂を完全硬化させる工程

(5) 熱膨張させたシートを炭化又は黒鉛化する工程

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の軽量炭素材は平均繊維長0.1~20mmの炭素繊維が熱硬化性樹脂の炭化物又は黒鉛化物に分散状態で結合されていて、嵩密度が0.2g/cm<sup>3</sup>以下で、かつ圧縮強度が20kg/cm<sup>2</sup>以上の多孔性の軽量炭素材である。嵩密度が0.2g/cm<sup>3</sup>を越える場合には、熱伝導率が高くなるなどの欠点があり、圧縮強度が20kg/cm<sup>2</sup>未満の場合には、機械的強度が不十分で、いずれの場合にも断熱を目的とす軽量炭素材として使用するには適していない。

【0012】本発明の軽量炭素材を構成する炭素繊維としては、ピッチ系、PAN系の炭素繊維の一種以上からなるものである。その炭素繊維の平均繊維長としては0.1~20mmであることが好ましく、特に1~10mmであることが好ましい。平均繊維長が0.1mmより短い場合には、熱膨張が不十分であり、強度も低下するので好ましくなく、平均繊維長が20mmを越えると、熱膨張が不十分であり好ましくない。また炭素繊維の平均繊維径としては、2~100μmであることが好ましく、5~50μmであることがより好ましい。平均繊維径が2μm未満では熱膨張が低下する傾向にあり、100μmを越えると繊維と樹脂との十分な均一性が得られない。

【0013】本発明の軽量炭素材を構成する熱硬化性樹脂の炭化物または黒鉛化物としては、例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂、フルフラール樹脂、変成フェノール樹脂、コブナ樹脂などの炭化物または黒鉛化物が挙げられる。フェノール樹脂の炭化物または黒鉛化物には、フェノール類とアルデヒド類との反応により得られる熱硬化性フェノール樹脂、フェノール類とアルデヒド類と含窒素化合物との反応により得られる熱硬化性含窒素フェノール樹脂などの炭化物または黒鉛化物が含まれる。これらの熱硬化性樹脂の炭化物または黒鉛化物のうち、特にフェノール樹脂の炭化物または黒鉛化物が好ましい。熱硬化性樹脂の炭化収率は、多孔質炭素材の機械的強度の低下を防止し、嵩密度を調整するため、40~75重量%、好ましくは50~75重量%程度のものであ

り、前記フェノール樹脂の炭化収率は、通常55~75重量%程度である。

【0014】本発明における炭素繊維と熱硬化性樹脂の炭化物または黒鉛化物に分散状態で結合されており、その割合は、軽量炭素材の強度などに応じて適当に選択することができるが、含有率の異なる2種類のシートが交互に配置されていることが望ましく、例えば、一方のシートが炭素繊維100重量部に対して熱硬化性樹脂の炭化物または黒鉛化物8~74重量部、他方のシートが炭素繊維100重量部に対して熱硬化性樹脂の炭化物または黒鉛化物75~375重量部程度であることが望ましい。

【0015】また、本発明の軽量炭素材は、繊維もしくは紙パルプの炭化物または黒鉛化物を含んでもよい。これらの具体例としては、例えばポリアクリロニトリル繊維、フェノール樹脂繊維、レーヨン繊維やポリノジック繊維などの再生セルロース繊維、酢酸セルロースなどのセルロース系有機繊維、ピッチ系繊維、レーヨンパルプなどの炭化物または黒鉛化物が挙げられる。これらの繊維もしくは紙パルプの炭化物または黒鉛化物は、通常は炭化収率が50%以下のもので、前記炭素繊維100重量部に対して10~50重量部の範囲で用いられる。

【0016】本発明の軽量炭素材は、例えば以下のようにして得ることができる。まず、平均繊維長0.1~20mmの炭素繊維100重量部と炭化又は黒鉛化可能な熱硬化性樹脂粉末20~99重量部とを水中で分散、混合する。これにより炭素繊維と炭化又は黒鉛化可能な熱硬化性樹脂粉末とが充分に混合分散されて炭化又は黒鉛化可能な熱硬化性樹脂粉末中に炭素繊維が均一に分散された複合化の状態となる。

【0017】このさい使用する炭素繊維としては、ピッチ系、PAN系の炭素繊維を単独又は混合して用いることができる。熱硬化性樹脂は、前述の熱硬化性樹脂の炭化物又は黒鉛化物で説明した炭化物又は黒鉛化物となる前の熱硬化性樹脂である。これは粉末状や水分散液として使用する場合が多く、その粉末の粒子径としては、0.4mm以下、より好ましくは0.04~0.4mmの粒子径であることが好ましく、これらは少なくとも一種使用することができる。

【0018】水中で炭素繊維と炭化又は黒鉛化可能な熱硬化性樹脂粉末とを充分に混合してスラリーとした後、シートを形成する。シートの形成には、望ましくは抄紙機などを用いて抄紙の要領で、水中の固形分をシート状となすように固液分離することが望ましい。このようにして形成したシートをシートAとする。シートAは、炭素繊維を50重量%以上含有しており、熱成形時に主として熱膨張層としての役割を果たす。

【0019】次に、炭素繊維100重量部に対して炭化又は黒鉛化可能な熱硬化性樹脂粉末100~500重量



部を使用する以外は同様にしてシートBを形成する。シートBは、熱硬化性樹脂粉末をを50重量%以上含有しており、熱成形時に主として接着層としての役割を果たす。

【0020】このようにして、得られた湿ったシートA及びBを乾燥した後、シートAが最上面と最下面となるように、シートAとシートBとを交互に配置して積層体とした後、熱硬化性樹脂を硬化させることなく加熱プレスし、しかる後冷却プレスする。加熱プレスする際の温度としては、使用する熱硬化性樹脂の種類によって異なるが、通常は80~250℃、好ましくは100~150℃の範囲であり、圧力としては3~100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは3~80kg/cm<sup>2</sup>の範囲であり、加熱プレス時間としては0.5~10分、好ましくは1~5分の範囲で選択される。さらに、同圧力で、温度10~50℃で1~5分間冷却プレスを行うことにより、厚さが5~50mm程度で、嵩密度が0.50~0.70g/cm<sup>3</sup>程度の比較的緻密な積層シートを得ることができる。

【0021】かくして得られた積層シートは、熱硬化性樹脂が未硬化であるため、熱硬化性樹脂の溶融温度よりも高い温度で再加熱すると、熱硬化性樹脂の溶融に伴って、複合体中で密な状態で曲げられた炭素繊維が、その弾性回復力により伸長して熱膨張するが、特に炭素繊維の含有率の大きいシートAでは大きく熱膨張する。これに対し、熱硬化性樹脂の含有率の大きいシートBでは、熱膨張もある程度なされるため、全体としての多孔質性を損なうことなく、しかも加熱時に流動しやすいため、接着層としての作用も兼備し、多孔質シートの一体性を保持することができる。本発明では、このような熱膨張と接着性を有効に利用して、高強度の多孔質シートを得るために次の工程を行う。

【0022】すなわち、本発明においては、前記緻密化させた積層シートをプレス板間に載置し、所定の厚み以上とならないように（一定のクリアランスを有するように）熱膨張の程度を抑制しながら、120~250℃に再加熱して熱膨張させると同時に樹脂を完全硬化させる。この際の加熱温度と加熱時間とは、使用する熱硬化性樹脂の種類や積層シートの厚みに応じて適当に選択できるが、通常は120~250℃で5~120分間、好ましくは130~230℃で20~80分間保持すると、炭素繊維の作用により主としてシートAの部分において熱膨張が生じ、完全硬化した多孔質シートを得ることができる。またこの際に加える圧力としては、熱膨張を上回る圧力ならいずれでもよいが、通常は1~10kg/cm<sup>2</sup>の範囲で選択することができる。なお、熱膨張圧を上回る圧力の加圧手段は、所定の厚み以下には加圧されないように設定したプレス機を使用したり、所定の厚さ以下となることを抑制するスペーサや金型などを使用することにより行う。

【0023】なお、前記熱膨張工程では、前記した方法に限らず、所定の厚み以下には加圧されないように設定した一對のエンドレスベルトを用いて連続的に完全硬化した多孔質シートを得ることもできる。

【0024】本発明においては、しかる後に前記の完全硬化した多孔質シートを、炭化又は黒鉛化処理することにより軽量炭素材とする。この際の焼成温度としては800℃以上、好ましくは1000~3000℃の範囲で焼成するのが好ましい。また、この際の焼成は真空中、不活性ガス雰囲気下、一酸化炭素ガス、または二酸化炭素ガス下で行われ、不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴンなどが使用できる。

【0025】

【作用】本発明では、炭素繊維と熱硬化性樹脂の炭化物又は黒鉛化物とが分散状態となされ、しかも熱硬化性樹脂を完全硬化させることなく、加熱加圧されて緻密化された後、再加熱されるので、熱硬化性樹脂の溶融に伴って、複合体中で密な状態で曲げられた炭素繊維がその弾性回復力により伸長して複合体全体が膨張するとともに、完全熱硬化が生じて多孔性の軽量炭素材を得ることができる。この軽量炭素材は、多孔質であるにもかかわらず、炭素繊維により補強された均質な構造をとっており、優れた機械的強度を有しているため、例えば高温焼成炉における断熱材として有用である。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例1~3

炭素繊維として平均繊維長が3mmのピッチ系炭素繊維〔(株)ドナック製、ドナカーゴS-231、繊維径13μm〕を、熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂〔鐘紡(株)製、バルパールS-895〕をそれぞれ水中に均一に分散させ、水性スラリーを得、これより抄紙法によりシートを形成し、乾燥して、炭素繊維60重量%を含有した400g/m<sup>2</sup>の目付を有する炭素繊維強化フェノール樹脂シートAを得た。また別途に、前記したピッチ系炭素繊維とフェノール樹脂を用いて同様の方法で、炭素繊維30重量%を含有した300g/m<sup>2</sup>の目付を有する炭素繊維強化フェノール樹脂シートBを得た。

【0027】次に、前記したシートAとシートBをそれぞれ正形状（300mm×300mm）に裁断し、シートAが最上面と最下面となるようにシートAとシートBを交互に合計7枚、11枚及び15枚重ねた3種類の積層物を形成した。これらを400mm×400mm×10mmのアルミニウム製プレス板2枚で上下から挟み、油圧プレス機（神藤金属工業所製、最大プレス能力50トン）を用いて5.0kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で140℃の温度で2分間加熱プレスした後、同圧力で40℃で2分間冷却プレスを行い、嵩密度が約0.6kg/cm<sup>3</sup>の緻密な未硬化シートC、D、Eを得た。次いで、こ

の未硬化シートの周辺（四辺）を長さが300mm、巾が25mmのアルミ製スペーサー4本で取り囲んだ後、これらを上下から前述のプレス板で挟んだ。但し、スペーサーの厚みは未硬化シートC、D、Eに対し、それぞれ14mm、22mm、30mmのものを用了。

【0028】しかる後に、前述の加熱プレス機を用いて、 $5\text{ kg/cm}^2$  の圧力下で $140^\circ\text{C}$ で30分、次いで $170^\circ\text{C}$ で30分保持することにより、シートを膨張の程度を抑制しながら加熱膨張させると同時に完全に硬化させて、嵩密度が $0.15\text{ g/cm}^3$  で厚みが各々14mm、22mm、30mmの多孔質シートを得た。更に、この多孔質シートを、不活性ガス雰囲気下で、 $2000^\circ\text{C}$ で6時間焼成することにより、反りや歪みのない

軽量炭素材I、J、Kを得た。このようにして作られた軽量炭素材I、J、Kの嵩密度は、 $0.15\text{ g/cm}^3$ 、厚みは各々12mm、19mm、26mmであった。また、卓上型油圧プレス（テスター産業製）を用いて測定したときのI、J、Kの圧縮強度は、各々21、22、 $23\text{ kg/cm}^2$ であった。

【0029】

【発明の効果】以上の説明から明かなように、本発明の軽量炭素材は、繊維強化されていて、嵩密度が小さくても炭素繊維相互の絡まりにより機械的強度が大きく、かつ簡便な方法により製造することができ、耐久性にもすぐれているので、高温焼成炉用の断熱材として有用である。